

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-278978
(P2001-278978A)

(43) 公開日 平成13年10月10日 (2001. 10. 10)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
C 0 8 G 75/23		C 0 8 G 75/23	
B 0 1 D 71/68		B 0 1 D 71/68	

審査請求 未請求 請求項の数13 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2001-42134(P2001-42134)

(22) 出願日 平成13年2月19日 (2001. 2. 19)

(31) 優先権主張番号 1 0 0 0 7 2 7 2. 0

(32) 優先日 平成12年2月17日 (2000. 2. 17)

(33) 優先権主張国 ドイツ (D E)

(71) 出願人 300083158

メムブラーナ ゲゼルシャフト ミット

ベシュレンクテル ハフツング

Membrana GmbH

ドイツ連邦共和国 ヴッペルタール エー

ダー シュトラッセ 28

(72) 発明者 ヒルマール ヴァイセ

ドイツ連邦共和国 メヒャーニツヒ ロー

テ エルデ 19

(74) 代理人 100061815

弁理士 矢野 敏雄 (外4名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ブロック共重合体、その製造法および該ブロック共重合体を含有する合成膜

(57) 【要約】

【課題】 生体適合性を制御するために、ポリマー中のスルホン酸基の全体数だけでなく、ポリマー鎖中のスルホン酸基の分布にも影響を及ぼすことができる、スルホン化されていない芳香族ポリエーテルスルホンからなるブロックと芳香族物質に接してスルホン化された芳香族ポリエーテルスルホンからなるブロックとを含有するブロック共重合体およびその製造法を提供する。

【解決手段】 スルホン化されていない芳香族ポリエーテルスルホンのブロック長さがそれぞれ少なくとも10個の繰返し単位を有し、ブロック移行部での主鎖の配列がブロック芳香族ポリエーテルスルホンからの2個の互いに境を接しているブロックの間でこのブロック内での配列と同じである。

(2)

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 スルホン化されていない芳香族ポリエーテルスルホンからなるブロックと芳香族物質に接してスルホン化された芳香族ポリエーテルスルホンからなるブロックとを含有するブロック共重合体において、スルホン化されていない芳香族ポリエーテルスルホンのブロック長さがそれぞれ少なくとも10個の繰返し単位を有し、ブロック移行部での主鎖の配列がブロック芳香族ポリエーテルスルホンからの2個の互いに境を接しているブロックの間でこのブロック内での配列と同じであることを特徴とする、ブロック共重合体。

【請求項2】 スルホン化されていない芳香族ポリエーテルスルホンのブロック長さがそれぞれ30個の繰返し単位と100個の繰返し単位との間にある、請求項1記載のブロック共重合体。

【請求項3】 スルホン化されていない芳香族ポリエーテルスルホンのブロック長さがそれぞれ50個の繰返し単位と100個の繰返し単位との間にある、請求項1または2に記載のブロック共重合体。

【請求項4】 主鎖の配列が $-O-Ph-SO_2-Ph-$ 繰返し単位からなる、請求項1から3までのいずれか1項に記載のブロック共重合体。

【請求項5】 スルホン化されていない芳香族ポリエーテルスルホンからなるブロックと芳香族物質に接してスルホン化された芳香族ポリエーテルスルホンからなるブロックとを含有するブロック共重合体の製造法において、ブロック共重合体をヒドロキシル化および／またはハロゲン化された、エーテル基およびスルホン基を有する2価の芳香族物質を、反応成分が付加的に単数の芳香環または複数の芳香環でスルホン化されている反応成分として重縮合させることによって得ることを特徴とする、ブロック共重合体の製造法。

【請求項6】 反応成分の重縮合が求核性芳香族置換である、請求項5記載の方法。

【請求項7】 ヒドロキシテレキレートのパリエーテルスルホンまたは芳香族物質に接してスルホン化されたヒドロキシテレキレートのパリエーテルスルホンを反応成分の1つとして使用する、請求項5または6記載の方法。

【請求項8】 ハロゲンテレキレートのパリエーテルスルホンまたは芳香族物質に接してスルホン化されたハロゲンテレキレートのパリエーテルスルホンを反応成分の1つとして使用する、請求項5から7までのいずれか1項に記載の方法。

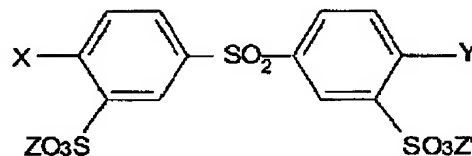
【請求項9】 芳香族物質に接してスルホン化された反応成分を、まず相応するスルホン化されていない、ヒドロキシル化されたおよび／またはハロゲン化された、エーテル基含有およびスルホン基含有の芳香族物質を濃硫酸中の三酸化硫黄の溶液を用いて反応させることによって得る、請求項5から8までのいずれか1項に記載の方

2

法。

【請求項10】 芳香族物質に接してスルホン化されたテレキレートの反応成分の合成のために、次の構造式：

【化1】



【式中、XおよびYは、互いに無関係に、同一かまたは異なるハロゲン原子、例えば弗素、塩素、臭素および／またはヒドロキシル基であり、ZおよびZ'は、互いに無関係に、水素またはアルカリ金属、例えばナトリウムまたはカリウムである】で示される化合物を使用する、請求項7または8記載の方法。

【請求項11】 芳香族物質に接してスルホン化されたテレキレートの反応成分の合成のために、3, 3'-スルホニルビス（6-フルオルベンゾールスルホン酸）または相応する二ナトリウム塩を使用する、請求項7または8記載の方法。

【請求項12】 重縮合を、ブロックコポリマー中でスルホン化されていない芳香族ポリエーテルスルホンのブロック長さがそれぞれ少なくとも10個の繰返し単位を含有するように実施する、請求項5から11までのいずれか1項に記載の方法。

【請求項13】 請求項1から4までのいずれか1項に記載の親水性芳香族ポリエーテルスルホンを含有する合成膜。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、スルホン化されていない芳香族ポリエーテルスルホンからなるブロックと芳香族物質に接してスルホン化された芳香族ポリエーテルスルホンからなるブロックとを含有するブロック共重合体およびその製造法に関する。更に、本発明は、このようなブロック共重合体を含有する膜に関する。

【0002】

【従来の技術】膜のための合成ポリマーの使用およびそれに基づく分離法は、久しく公知である。古典的な使用分野、例えば逆浸透による海水の脱塩または塗料を回収するための電着塗装からのプロセス水の限外濾過とともに、取得されたメンブレンプロセスは、食品工業、医学および製薬学の範囲内でますます重要となっている。最後に挙げた製薬学の場合には、メンブレン分離プロセスは、分離すべき物質が熱的に負荷されないかまたは全く損なわれないという大きな利点を有する。

【0003】医学的使用のための成分および構造部材としての使用に適しているポリマーは、それぞれ必要とされる機械的性質および熱的性質とともに医学にとって典型的な性質、例えば

(3)

3

- － オートクレーブ中での滅菌可能性、
- － 強力な消毒剤にも抗する極めて良好な安定性、
- － 皮膚、組織または血液と接触する生体適合性を有しなければならない。

【0004】滅菌可能性は、膜としての使用にとって本質的に重要なことである。この場合には、元より安全技術的理由および生態学的理由から、蒸気滅菌は、放射線、殊にガンマ線による化学的滅菌と比較して利点を提供する。

【0005】蒸気滅菌は、通常、110℃を超える熱蒸気を用いての膜の約1/2時間の処理によって行なわれる。従って、蒸気滅菌可能性の判断基準は、膜のための潜在的なポリマーの数を著しく制限する。即ち、例えばポリアクリルニトリルからなる膜は、原則的に蒸気滅菌することができない。それというのも、ポリマーがガラス温度を超えることにより、材料もしくは膜に可逆的な損傷をまねくからである。また、加水分解感受性のポリマー、例えばポリカーボネートおよびポリアミドは、熱蒸気滅菌を無事には克服することができない。

【0006】例えば、ポリエーテルイミド、ポリエーテルスルホンまたはポリビニリデンフルオリドからなる蒸気滅菌可能な膜は、公知である。

【0007】ポリエーテルスルホンは、機械的性質および熱的性質の要件を満たし、卓越した耐化学薬品性を示す。

【0008】例えば、ポリエーテルスルホンを基礎とする膜の大きな欠点は、膜材料の疎水性にあり、この疎水性は、水性媒体での一時的な湿潤を排除する。その結果、膜が完全に乾燥されるということを妨害しなければならないかまたは膜を乾燥前に親水性化剤、例えばグリセリンで処理しなければならない。

【0009】親水性膜は、この親水性膜が湿潤可能であることによって傑出している。湿潤可能性についての1つの尺度は、膜表面に対して水滴を形成する縁部角度である。親水性材料の場合には、この縁部角度は、常に90°を超えている。透析膜の湿潤は、現象学的に膜表面にもたらされた水滴が短時間後に膜中に浸透することに認めることができる。

【0010】更に、膜中に使用するための疎水性材料の重大な欠点は、この疎水性材料がしばしば強い非特異的吸着能を有することにある。従って、疎水性膜を使用する場合には、しばしば膜表面に有利に高分子量の溶液成分で急速に堅固に付着する被膜が発生する。この付着物として公知の現象は、膜透過性の急速な劣化をまねく。この付着物は、親水性化剤を用いての膜の事後の処理によって持続的には阻止されえない。

【0011】記載された欠点を有しない、膜材料としての親水性のポリマー（系）の使用についての提案は、既に公知である。即ち、ドイツ連邦共和国特許出願公開第3149976号明細書には、親水性膜の製造のため

4

に、ポリスルホンまたはポリアミドとともにポリビニルピロリドン少なくとも15質量%を含有するポリマー混合物を使用することが提案されている。例えば、ポリイミドスルホン膜およびポリエーテルスルホン膜を親水性化するために、欧州特許出願公開第0228072号明細書には、ポリマー溶液に対して44～70質量%の量でのポリエチレングリコールの使用の特許保護が請求されている。

【0012】しかし、大量の水溶性ポリマーの使用による膜の親水性化は、膜の親水性が水性媒体中での使用の際に常に減少するという欠点を有している。それというのも、水溶性ポリマーは、洗浄除去されるからである。この結果、膜材料は元来の疎水性を取り戻し、それと関連した前記の不利な随伴現象を示すことが生じうる。

【0013】膜製造のための親水性ではあるが水不溶性であるポリマーの使用による欠点は、回避することができる。即ち、一連の特許明細書、例えば欧州特許出願公開第0182506号明細書および米国特許第3855122号明細書には、スルホン化されたポリマーからの膜の製造の特許保護が請求されている。しかし、これらの特許明細書に記載された方法は、平らな膜の製造にのみ適している。この膜は、高い塩保留能を有しかつ主に逆浸透での使用に当てはまる。

【0014】ドイツ連邦共和国特許出願公開第3149976号明細書には、芳香族ポリエーテルスルホンを硫酸中の三酸化硫黄の溶液を用いてのスルホン化によって製造することが提案されており、この場合反応混合物中に存在する純粋な硫酸の全体量に対する三酸化硫黄の含量は、スルホン化の全時間の間に6質量%未満の値に維持される。

【0015】こうして、スルホン化度、即ちポリマー中のスルホン酸基の全体数とモノマーの繰返し単位の全体数とからの商は、簡単に制御することができるが、しかし、ポリマー中でのスルホン酸基の実際の分布は、調節することができない。

【0016】しかし、生体適合性を制御するために、ポリマー中のスルホン酸基の全体数だけでなく、ポリマー鎖中のスルホン酸基の分布にも影響を及ぼすことができることは、望ましいことである。例えば、ドメインの高いスルホン化度および低いスルホン化度の意図的な導入によって、官能性ポリマー基に関連する変法の可能性は、高めることができ、それによって例えば親水性特性は、なお意図的に段階付けすることができる。

【0017】スルホン化されたポリエーテルスルホンおよびスルホン化されていないポリエーテルスルホンからなるブロックを含有するかかるブロック共重合体は、例えば特開平1-009230号公報の記載から公知である。この特開平公報には、ポリエーテルスルホンとスルホン化されたポリエーテルスルホンとからなるブロック共重合体が記載されており、このブロック共重合体は、

50

(4)

5

カップリング試薬としての α , α' -ジクロロ-p-キシロールを用いて製造され、この場合ブロック移行部は、脂肪族基からなり、このことは、不均一性および好ましくない場合に鎖中での弱点をまねきうる。更に、脂肪族基は、血液との好ましくない相互作用を生じる可能性があり、したがってこの脂肪族基の存在は、例えば血液透析膜の場合には、最も望ましくない。

【0018】最後に、欧州特許出願公開第112724号明細書には、式 $\text{Ph-SO}_2\text{-Ph-O-}$ の繰返し単位を含有するポリスルホン化スルホン化するための1つの方法が記載されており、この場合ポリスルホンは、最初に液状のハロゲン化炭化水素中に懸濁され、引続きスルホン化試薬、例えば三酸化硫黄でスルホン化される。欧州特許出願公開第112724号明細書の記載によれば、スルホン化された生成物は、一定の尺度で高度にスルホン化された鎖配列およびスルホン化されていない鎖配列の交互の領域を有するブロック共重合体の1つに類似していてもよい。スルホン化された配列もしくはスルホン化されていない配列の長さについては、この刊行物には何も述べられていない。更に、また、この配列の長さがどのようにして制御されるかどうかは、欧州特許出願公開第112724号明細書の記載からは認めることができない。それどころか、この欧州特許出願公開明細書には、実際に記載された方法で生成されるブロック共重合体が重要であるかどうかが開示されている。それというのも、ブロック共重合体との類似性もしくはブロック共重合体の存在の見込みが単に述べられているからである。また、論理的に矛盾せずに、欧州特許出願公開第112724号明細書の記載は、ポリスルホンのスルホン化に向けられており、ブロック共重合体の製造法には向けられていない。

【0019】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、スルホン化されていない芳香族ポリエーテルスルホンからなるブロックと芳香族物質に接してスルホン化された芳香族ポリエーテルスルホンからなるブロックとを含有するブロック共重合体およびその製造法を提供することであり、この場合には、公知技術水準の欠点は、少なくとも減少される。

【0020】

【課題を解決するための手段】この課題は、スルホン化されていない芳香族ポリエーテルスルホンのブロック長さがそれぞれ少なくとも10個の繰返し単位を有し、ブロック移行部での主鎖の配列がブロック芳香族ポリエーテルスルホンからの2個の互いに境を接しているブロックの間でこのブロック内での配列と同じであることを特徴とする、スルホン化されていない芳香族ポリエーテルスルホンからなるブロックと芳香族物質に接してスルホン化された芳香族ポリエーテルスルホンからなるブロックとを含有するブロック共重合体によって解決される。

6

【0021】スルホン化されていない芳香族基の繰返し単位のブロック長さが上向きに原理的には制限されていないとしても、約110個のスルホン化されていない繰返し単位の上限を有するブロック共重合体は、好ましい。

【0022】特に好ましくは、スルホン化されていない芳香族ポリエーテルスルホンのブロック長さは、本発明によるブロック共重合体の場合にそれぞれ繰返し単位30~100個、なお好ましくは繰返し単位50~100個の間にある。

【0023】この場合、芳香族ポリエーテルスルホンは、主鎖の配列が1個のスルホン基を2個の芳香族基の間に有しかつ1個のエーテル結合を2個の芳香族基の間に有するポリマーであり、この場合には、その間にスルホン基が存在する2個の芳香族基がそれぞれエーテル結合を介してもう1つの芳香族基に結合している。即ち、この場合主鎖の配列は、ポリマー鎖を形成する原子およびその互いの結合の連続である。分枝鎖状のポリマーの場合には、主鎖は、最も長い非分枝鎖状鎖である。ポリスルホンにとって典型的な配列は、例えばモノマーの繰返し単位、例えば $[-\text{O-Ph-SO}_2\text{-Ph-}]_n$ のn回の連続によって記載することができる。この場合には、Phが芳香族基を意味し、nがポリマー中の繰返し単位の数を意味する。

【0024】しかし、芳香族ポリエーテルスルホン(PES)の概念は、主鎖の配列が最初に、エーテル基によって結合された、2個またはそれ以上の順次の芳香族基を有し、その後最も近いスルホン基が2個の芳香族基の間、例えばポリエーテルエーテルスルホン(PEES)中で続くようなポリマーにも関連します。この種の配列は、例えばモノマーの繰返し単位、例えば $[-\text{O-Ph-O-Ph-SO}_2\text{-Ph-}]_n$ のn回の連続によって記載することができる。同様に、勿論、最初にスルホン基によって結合された2個以上の芳香族基を順次に連続させ、その後最も近いエーテル基を2個の芳香族基の間で連続させることは可能である。

【0025】芳香族基と相応する置換基との結合は、それぞれオルト位、メタ位またはパラ位で行なうことができる。場合によっては、芳香族基は、他の置換基を有する。

【0026】本発明の範囲内で好ましいのは、結合がパラ位で行なわれるブロック共重合体である。

【0027】”スルホン化”の概念は、最初に芳香環にスルホン酸基が存在することであり、この場合形式的には、エーテルスルホン単位の芳香環に結合した水素原子がスルホン酸基によって置換されている。数多くの使用目的のためには、遊離スルホン酸基の形でのスルホン化されたポリマーは、塩の形、例えば金属塩またはアンモニウム塩の形の場合ほどは適していない。前記塩への変換は、相応する塩基での中和によって溶剤中に行なうこ

(5)

7

とができる。従って、“スルホン化”の概念によって、前記塩も包含される。

【0028】ところで、スルホン化されたポリエーテルスルホンもしくはポリエーテルエーテルスルホンおよびスルホン化されていないポリエーテルスルホンもしくはポリエーテルエーテルスルホンは、当業者にとって常用のものであり、この場合には、さらに詳説することは不要である。

【0029】本発明によるブロック共重合体により、調節可能なスルホン化度とともに、スルホン化されたブロックおよびスルホン化されていないブロックの定義された長さを有する化合物が提供される。それによって、合成膜の製造に適したポリマーのスペクトルは、拡大され、段階付けされ、したがって例えば親水性および生体適合性を意図的に調節することができる。この性質を有する、スルホン化されたポリエーテルスルホンおよびスルホン化されていないポリエーテルスルホンからなるブロックを有するブロック共重合体は、公知技術水準において記載されてもいないし、容易に推考できるものでもありません。

【0030】特に好適なブロック共重合体の場合には、全体の主鎖の配列は、 $-O-Ph-SO_2-Ph-$ 繰返し単位からなる。勿論、この場合には、スルホン化された芳香族ポリエーテルスルホンからなるブロック中には、スルホン酸基を有する芳香族物質が存在する。

【0031】本発明によるブロック共重合体の場合には、芳香族基でのこのスルホン化は、ブロック共重合体の一定の領域、即ちスルホン化されたポリエーテルスルホンからなるブロックでのみ見出すことができる。それによって、主鎖の配列が変化するものではない。

【0032】ブロック共重合体のスルホン化度は、ポリマー中のスルホン酸基の全体数とモノマーの繰返し単位の全体数とからの商として定義される。それにより、例えば0.2のスルホン化度は、全ての5番目のモノマー単位の平均で1個のスルホン酸基が存在することを意味し、このことは、例えば本発明によるブロック共重合体の場合には、20個のスルホン化されたモノマー単位を有するブロックによって連続される、80個のスルホン化されていないモノマー単位を有するブロックによって実現されている。スルホン化度は、スルホン化されたポリマーの親水性もしくはイオン交換能力にとって決定的なものである。このスルホン化度は、例えば一面でスルホン酸の滴定によって測定することができ、他面、モノマー単位の測定によって測定することができる。しかし、本発明の範囲内で、スルホン酸基が塩の形で存在する場合にも適している、分光分析法が使用される。一面で、測定は、刊行物(J. Membrane Sci. 83 (1993) 21)に記載されているように ^1H-NMR 法により行なうことができる。しかし、さらに $^{13}C-NMR$ 分光分析法は、スルホン化度の測定に適している。例えば、ポ

8

リエーテルスルホンのスペクトルとスルホン化されたポリエーテルスルホンのスペクトルとの比較によって、定量的な表現を推論することができる。この場合、当業者は、一定の炭素シグナルの強度の割合によりスルホン化度を測定する状態にある。

【0033】親水性の1つの尺度である前記のイオン交換能力(IEC)は、 meq/g で記載されてよい。1 meq/g は、ポリマー1g当たりプロトン1ミリモルがn価の陽イオン $1/n$ ミリモルと交換可能であることを意味する。また、IECは、滴定によって測定することができる。

【0034】本発明によるブロック共重合体は、スルホン化された芳香族ポリエーテルスルホンからなるブロックにおいて同じかまたは異なるスルホン化度を有することができる。

【0035】即ち、例えばブロック共重合体中の0.2のスルホン化度は、一面で、例えば既に上記したように、それぞれ80個のスルホン化されていないモノマー単位(ブロック中のスルホン化度=0)および20個のスルホン化されたモノマー単位(ブロック中のスルホン化度=1)の交互の連続によって表わすことができるが、しかし、同じスルホン化度を有するブロック共重合体は、60個のスルホン化されていないモノマー単位(ブロック中のスルホン化度=0)、15個のスルホン化されたモノマー単位(ブロック中のスルホン化度=1)および25個のスルホン化されたモノマー単位(ブロック中のスルホン化度=0.2)の交互の連続によって示されてもよい。

【0036】更に、本発明は、ブロック共重合体をヒドロキシ化および/またはハロゲン化された、エーテル基およびスルホン基を有する2価の芳香族物質を、反応成分が付加的に単数の芳香環または複数の芳香環でスルホン化されている反応成分として重縮合させることによって得ることを特徴とする、スルホン化されていない芳香族ポリエーテルスルホンからなるブロックと芳香族物質に接してスルホン化された芳香族ポリエーテルスルホンからなるブロックとを含有するブロック共重合体の製造法に向けられている。

【0037】“二価”の概念は、反応成分がそれぞれ縮合反応のために2個の官能基を提供することである。これらの官能基は、それぞれ芳香環もしくは置換基の反応成分としての芳香環に存在するハロゲン原子またはヒドロキシ基である。この反応成分は、1つの型の官能基だけ、即ちヒドロキシ基だけかまたはハロゲン原子だけを置換基として含有することができるが、しかし、同じ反応成分に対して2つの型の官能基が存在していてもよい。この場合、第1の場合には、例えば芳香族ジハロゲン化合物は、芳香族ジヒドロキシ化合物と反応し、即ち、この場合には、芳香族ポリエーテルスルホンの形成のために、異なる末端基を有する2つの反応成分が必

(6)

9

要とされ、他方、第2の場合には、例えばハロゲン化ヒドロキシル化合物が重要であり、したがって反応成分は、それぞれ同じ末端基を有する。また、勿論、種々の型の混合物、例えばジヒドロキシル化合物を有するジハロゲン化合物およびハロゲン化ヒドロキシル化合物は、反応成分として使用されてもよい。

【0038】”反応成分”の概念は、モノマーを含むが、しかし、これに限定されるものではない。勿論、相応する官能基、即ち末端基を有するオリゴマーまたはポリマーが使用されてもよい。

【0039】互いに反応する反応性分の数、原理的に制限されるものではない。

【0040】本発明による方法の場合には、好ましくは反応成分の重縮合は、求核性芳香族置換である。それによって、特に簡単な方法でブロック移行部での主鎖の配列が得られたままでありかつ継続されることが可能になる。

【0041】反応成分の1つとして、ヒドロキシテレキレートのパリエーテルスルホンまたは芳香族物質に接してスルホン化されたヒドロキシテレキレートのパリエーテルスルホンを使用することは、好ましい。

【0042】”テレキレート”の概念は、当業者に公知である。この場合には、一般に2つの鎖末端に一官能性末端基を有するオリゴマーまたは低分子量のポリマーが重要である。また、本発明の範囲内で、この表記は、定義された反応性末端基を有するポリマーおよびオリゴマーの物質に対して使用される。即ち、例えばヒドロキシテレキレートのパリエーテルスルホンの表記は、2つの鎖末端にヒドロキシル基が存在するかかるパリエーテルスルホンおよびオリゴエーテルスルホンに対して使用される。

【0043】ヒドロキシテレキレートのパリエーテルスルホンは、公知である。このパリエーテルスルホンは、例えばビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホンをビス(4-クロルフェニル)スルホンと、 $q = 0.92 \sim 0.98$ (過剰量でのヒドロキシ成分)のモル比で1, 1-ジオキソチオラン中で炭酸カリウムの存在下に200℃で反応させることによって得ることができる。

【0044】スルホン化されたヒドロキシテレキレートのパリエーテルスルホンは、ヒドロキシテレキレートのパリエーテルスルホンとオレウムとのポリマー類似の反応によって得ることができる。この種の合成は、例えばドイツ連邦共和国特許出願公開第3814759号明細書において、スルホン化されたパリエーテルスルホンへのパリエーテルスルホンの反応の例につき記載されている。この場合、エダクトは、最初に濃硫酸中で溶解され、したがって約10%の溶液が生成される。約10%の場合には、努力して得られるスルホン化度に必要とされる65%のオレウムが添加される。この反応溶液は、約1~2時間でさらに攪拌され、次に生成物は、水中で

10

の沈殿によって得ることができる。

【0045】ヒドロキシテレキレートの化合物は、常法および当業者に公知の方法により特性決定することができる。この場合には、 $^1\text{H-NMR}$ 分光分析法および $^{13}\text{C-NMR}$ 分光分析法が特に提供される。この場合には、末端基について述べられる $^1\text{H-NMR}$ 分光分析法が適当であるだけでなく、適当な信号の選択によって、得られたポリマーまたはオリゴマーの化合物の分子量に関する記載を得ることも可能である。

【0046】更に、本発明による方法には、反応成分としてハロゲンテレキレートのパリエーテルスルホンまたは芳香族物質でハロゲンテレキレートのスルホン化されたパリエーテルスルホンを使用することも好ましい。ハロゲンテレキレートのパリエーテルスルホンは、例えばヒドロキシテレキレートのパリエーテルスルホンを過剰量のビス(4-ハロゲンフェニル)スルホンと反応させることによって得ることができる。好ましいハロゲンは、弗素および塩素である。こうして、特に好ましいフルオルテレキレートのパリエーテルスルホンの合成は、ヒドロキシテレキレートのパリエーテルスルホンを4倍のモル過剰量で使用されるビス(4-フルオルフェニル)スルホンと、1, 1-ジオキソチオラン中で200℃で反応させ、引続き反応溶液を水/エタノール(1:1, v/v)中で沈殿させることによって行なわれる。

【0047】本発明による方法にとっては、芳香族物質に接してスルホン化された反応成分が相応するスルホン化されていないヒドロキシル化されたおよび/またはハロゲン化された、エーテル基およびスルホン基を含有する芳香族物質を濃硫酸中の三酸化硫黄の溶液により反応させることによって得られることは、好ましい。

【0048】これは、上記のようにヒドロキシテレキレートのスルホン化された化合物の合成に際して記載されたように、ポリマー類似の反応によって SO_3 を用いて行なうことができる。しかし、同様に、既にモノマーをオレウム中でスルホン化することも可能である。即ち、ハロゲンテレキレートのスルホン化されたパリエーテルスルホンは、3, 3'-スルホニルビス(6-ハロゲンベンゾールスルホン酸)ジアルカリ金属塩とビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホンとを1, 1-ジオキソチオラン中で約0.85のエダクト q のモル比(過剰量のハロゲン成分)で反応させることによって得ることができる。スルホン化されたジハロゲン化合物は、相応するビス(4-ハロゲンフェニル)スルホンから得ることができる。即ち、3, 3'-スルホニルビス(6-フルオルベンゾールスルホン酸)二ナトリウム塩は、ビス(4-フルオルフェニル)スルホンをオレウム中でスルホン化し、引続き食塩による脱塩することによって得ることができる。

【0049】同様に、例えばモノマーのスルホン化されたジヒドロキシル化合物は、ビス(4-ヒドロキシフェ

(7)

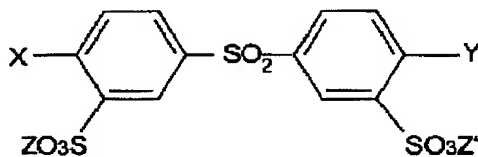
11

ニル) スルホン を 96% の硫酸 中でスルホン 化することにより得ることもできる。

【0050】 勿論、先にスルホン化されたモノマーのジハロゲン化合物、例えばビス(4-ハロゲンフェニル)スルホンから出発して、ヒドロキシテレキレートのスルホン化されたポリエーテルスルホンを得ることもできる。これは、例えば簡単な方法で、1, 1-ジオキシチオラン中の相応するモル過剰量のビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホンを使用することによって成功する。当業者は、専門知識および/または簡単な通常の試験に基づき相応する量比を発明的な効率なしに測定する状態にある。従って、本発明による方法において、芳香族物質に接してスルホン化されたテレキレートの反応成分の合成のために、次の構造式：

【0051】

【化2】



【0052】〔式中、XおよびYは、互いに無関係に同じかまたは異なるハロゲン原子、例えば弗素、塩素、臭素および/またはヒドロキシル基であり、Z、Z'は、互いに無関係に水素またはアルカリ金属、例えばナトリウムまたはカリウムである〕で示される化合物が使用されることは、好ましい。

【0053】この構造式の下では、化合物、例えば3, 3'-スルホニル(6-フルオルベンゾールスルホン酸-6-クロルベンゾールスルホン酸)ならびにその二ナトリウム塩、3, 3'-スルホニルビス(6-クロルベンゾールスルホン酸)ならびにその二カリウム塩、3, 3'-スルホニルビス(6-ヒドロキシベンゾールスルホン酸)ならびにその二ナトリウム塩が生じる。

【0054】特に好ましくは、芳香族物質に接してスルホン化されたテレキレートの反応成分の合成のために、3, 3'-スルホニルビス(6-フルオルベンゾールスルホン酸)またはその相応する二ナトリウム塩が使用される。

【0055】本発明による方法において、重縮合を、生*

カラムの組合せ：カラム温度60℃

MZゲル(8.0mm×50mm) 100オングストローム、10μm(前カラム)

PLゲル(7.5mm×300mm) 100オングストローム、5μm

MZゲル(8.0mm×300mm) 500オングストローム、10μm

PLゲル(7.5mm×300mm) 1000オングストローム、5μm

PLゲル(7.5mm×300mm) 10000オングストローム、5μm

示差屈折計：

Wyatt Optilab 903、488nm、測定セル温度：25℃、校正定数は、脱ガス化された食塩水溶液からの希釈順序で定められた。

12

* 成されるブロック共重合体中でスルホン化されていない芳香族ポリエーテルスルホンのブロック長さがそれぞれ少なくとも10個の繰返し単位を有するように実施することは、特に好ましいことが判明した。この場合、約100個のスルホン化されていない繰返し単位の上限は、一般に十分であると見なされる。好ましくは、この方法は、30~100個、好ましくは50~100個の繰返し単位がブロック共重合体中に存在するように実施される。これは、例えばハロゲンテレキレートのスルホン化されたポリエーテルスルホンをヒドロキシテレキレートにポリエーテルスルホンと反応させることによって実施されることができ、この場合には、ヒドロキシテレキレートの成分は、少なくとも10個の繰返し単位を含むことに注目すべきである。

【0056】当業者であれば簡単に、本発明の開示の範囲内で、本発明による方法を実施することができるようにするために、反応成分の適当な組合せを選択する状態にある。

【0057】また、本発明は、本発明によるブロック共重合体および/または本発明による方法からの生成物を含有する、合成膜にも向けられている。

【0058】次の実施例は、本発明の説明のために使用され、本発明を何らかの方法で限定するようには設計されていない。

【0059】

【実施例】作業技術および分析

分光分析法：合成生成物および中間生成物の分光分析による特性決定は、一般にNMR分光分析法(Bruker, 型DPX 300; ¹H-NMR分光分析法、300MHz; ¹³C-NMR分光分析法、75MHz)またはIR分光分析法:(Nicolet, ATRトップを有するFTIR分光計Avatar 320、ゲルマニウム結晶を有するThunderdome)により行なわれた。

【0060】ゲル透過クロマトグラフィー(GPC)：(溶離剤：ジメチルアセトアミドは、C₆H₂上でLiCl 1220g/Lを添加しながら蒸留される; HPLCポンプ：Bischoff、ピストン後方洗浄による(蒸留されたH₂O); 流れ：0.5ml/min; 自動試料採取器：Bischoff 728; 注入弁：Bischoff、EPS-120、注入容積202.4μlを有するRheodyne社の回転高圧弁を備えたPS-120)

【0061】光散乱検出器：

アルゴニコン(Argonikon)レーザーを有するWyatt Dawn DSP、λ=488nm、測定を実施する場合には、調節されたレーザー効率：15mW、検出器上の蛍光フィ

(8)

13

ルター7~14、測定セルK5またはF2校正定数は、脱ガス化されたトルオール (p. a.) で定められた。

【0062】UV検出器:

Carlo Erba Instruments、マイクロUVIS20

測定/評価ソフトウェア: Wyatt, Astra4.5

溶剤および化学薬品: 全ての溶剤を実験室において常用の方法により精製する。二三の重縮合を保護ガスとしての無水窒素の下で実施する。そのために、品質5.0の窒素を、0.4nmのモレキュラーシーブおよび酸化アルミニウム上に微細に分布されているカリウムを介して乾燥させる。水菓子要される全ての場合に、脱イオン化された水が使用される。

【0063】合成されていない化学薬品を、例えば購入して使用する:

なかんずく: ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン (Merck)、ビス(4-フルオルフェニル)スルホン (Aldrich)、ビス(4-クロルフェニル)スルホン (Merck)

精製:

水溶性ポリマーの精製のために、透析管として次のものを使用する: クプロファン (Cuprophane) 管状膜 型20145、コードNo. 86274-200001 (Akzo Nobel)、蛋白質に対する排除限界: 1000ダルトン。

定量的 ^{13}C -NMR測定

常用の ^{13}C -NMRスペクトルを得るために、 ^1H 核を永久デカップラビーム (permanente Entkopplerstrahlung) によって減結合させる。それによって惹起される、 ^1H 共鳴の飽和は、核オーバーハウザー効果 (NOE) によって ^{13}C シグナルを2.9になるまで強化させ、このことは、表受運測定の場合には、十分に故意に行なわれる。定量的な ^{13}C -NMR測定のためには、この効果は不利である。それというのも、異なる ^{13}C 核は、種々に強化され、こうして相対的な強さは、それぞれの核の頻度によって定められるだけでなく、種々の強さのNOEによっても定められるからである。そのために、"逆ゲートデカップリング (Inverse-Gated-Decoupling)" パルス配列 (J.K.M. Sanders, B.K. Hunter, "Modern NMR-Spektroscopy", Oxford University Press, 1988) において、デカップラは、"自由誘導減衰"

(FID) 信号の測定を受け容れる場合のみ接続される。この時間で、 ^1H 共鳴の飽和は、達成されず、NOEによって ^{13}C 核の種々の強さは惹起されない。更に、この系は、全てのパルスにより再び完全に緩和されなければならない。 ^{13}C 核の緩和時間 T_{eff} は、ポリマー中で0.3秒までである。パルス間の間隔は、少なくとも5 T_{eff} である。しかし、安全性のために、それぞれのパルス間で10sの間隔が維持された。 ^{13}C 核の小さなジャイロ磁気挙動、その僅かな頻度およびNOEの妨害により、測定の比較的に低い感度が生じ

14

る。それにも拘わらず、少なくとも50の受け容れ可能な信号騒音比 (S/N) を得るために、パルス数 (N) は、相応して高い。それというのも、FT-NMR分光分析計の場合には、 $SN \propto (NS)^{1/2}$ が当てはまる。定量的 ^{13}C -NMR測定の場合には、5000回のパルスがしばしば受け容れられ、それによって約14時間の測定時間が生じた。測定されたFIDを3の"ラインブラオデニングファクター (Line Broadening Factor)" を有する指数関数と乗じることによって、全ての実施される評価の場合にSNはなおさらに上昇された。最後に、信号のデジタル積分に対して、なおスペクトルの基線補正が実施された。

【0064】1. モノマー合成

a) 3, 3'-スルホニルビス(6-ヒドロキシベンゾールスルホン酸) ニナトリウム塩

ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン75.09gを攪拌しながら96%の硫酸50ml中に溶解し、100℃に加熱し、この温度で48時間維持する。生成物を水中への反応混合物の注入および溶液が飽和するまでの食塩の添加の後に白色の沈殿物として沈殿させる。この沈殿物を吸引濾過し、エタノール/ H_2O 370ml (4:1) から再結晶させる。もう1つの画分が母液の濃縮および再度の結晶化の後に得られる。更に、3, 3'-スルホニルビス(6-ヒドロキシベンゾールスルホン酸) ニナトリウム塩40.20g (収率30%) が白色の針状結晶の形で生じる。融点または分解点は、250℃を超える。特性決定は、 ^1H -NMRおよび ^{13}C -NMR分光分析により行なわれる。

【0065】b) 3, 3'-スルホニルビス(6-フルオルベンゾールスルホン酸) ニナトリウム塩

ビス(4-フルオルフェニル)スルホン50.45gを、乾燥管を有する丸底フラスコ中で氷冷却下で攪拌しながらオレウム50mlに溶解する。氷冷却下に45分間攪拌した後に、反応混合物を40℃で4時間維持し、さらに水11中で振盪し、冷却する。生成物を食塩で脱塩し、飽和食塩水溶液で洗浄し、エタノール/水710ml (11:1) から再結晶させる。生成物25.32g (収率28%) が無色の針状結晶の形で生じ、この針状結晶は、120℃で高真空中での乾燥によって白色の吸湿性粉末に崩壊され、この粉末は、再度の吸水を回避させるために窒素雰囲気下に貯蔵される。融点または分解点は、250℃を超える。特性決定は、 ^1H -NMRおよび ^{13}C -NMR分光分析により行なわれる。

【0066】c) 3, 3'-スルホニル- (6-フルオルベンゾールスルホン酸-6'-クロルベンゾールスルホン酸) ニナトリウム塩

4-[4-(フルオルフェニル)スルホニル]クロルベンゾール2g (Synthese gem. Chem. Ber. 86 (1953) 172) を、乾燥管を有する丸底フラスコ中で氷冷却下で攪拌しながら60%のオレウム10mlに溶解する。この

(9)

15

溶液を10℃になるまで融解し、氷浴を10℃でさらに3時間維持する。この反応混合物中に水30mlを添加し、生成物を食塩で脱塩する。この生成物を白色の沈殿物として沈殿させ、吸引濾過し、飽和食塩溶液で洗浄し、エタノール/水 5:1 100mlから再結晶させる。3, 3'-スルホニル(6-フルオルベンゾールスルホン酸-6-クロルベンゾールスルホン酸)二ナトリウム塩が無色の微細な針状結晶として生じ、これを150℃で高真空中での乾燥後に崩壊させる。生成物1.69g(収率48%)が得られる。融点または分解点

は、250℃を超える。特性決定は、¹H-NMRおよび¹³C-NMR分光分析により行なわれる。
【0067】d) 3, 3'-スルホニルビス(6-クロルベンゾールスルホン酸)二ナトリウム塩
ビス(4-クロルフェニル)スルホン57.44gを、乾燥管を有する丸底フラスコ中で氷冷却下で撹拌しながら60%のオレウム50mlに溶解し、120℃に加熱し、この温度で一晩中維持する。この反応混合物を水中に添加し、生成物を塩化カリウムで脱塩する。この生成物を白色の沈殿物として沈殿させ、吸引濾過し、飽和塩化カリウム溶液で洗浄し、エタノール/水(5:4)から再結晶させる。65.4g(収率62%)が白色の針状結晶の形で生成物として生じ、この生成物を120℃で高真空中での乾燥によって白色の粉末に崩壊させる。融点または分解点は、250℃を超える。特性決定は、¹H-NMRおよび¹³C-NMR分光分析により行なわれる。

【0068】II. ポリマー合成(テレキレートの合成)

a) ヒドロキシテレキレートのポリエーテルスルホン
電磁撹拌機および還流冷却器を備えた振盪フラスコ中で、60℃で1, 1-ジオキソチオラン200ml中のビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン37.541gを溶解する。この溶液に炭酸カリウム21.8gおよび水20mlを添加する。60℃で30分間の撹拌の後、水を1時間で膜ポンプを用いて15ミリバールおよび120℃で蒸留により除去し、引続きビス(4-クロルフェニル)スルホン40.059g(q=0.93)を添加する。反応混合物を真空(160ミリバール)下に200℃に加熱し、6時間この条件下で維持する。生成された明褐色の溶液を徐々に、水1とエタノール1からなる混合物中に添加する。生成された沈殿物を吸引濾過し、乳鉢を用いて微細に磨砕し、引続きエタノール/水(1:1 v/v)からなる沸騰する混合物で1時間抽出し、閉じ込められた塩を除去する。単離された沈殿物をなお2回30分間沸騰するエタノールで抽出し、1, 1-ジオキソチオランの残基を除去する。精製過程の後、白色の粉末状生成物を最初に真空乾燥箱中で10ミリバールおよび70℃で乾燥し、その後高真空中で110℃で乾燥する。生成物は、収量61.2g

16

(理論値の98%)で得られ、約7200のMnを有する(¹H-NMRにより測定した)。生成物は、なかなくフルオルテレキレートのポリエーテルスルホン(下記参照)の製造に使用される。

【0069】b) フルオルテレキレートのポリエーテルスルホン

電磁撹拌機および還流冷却器を備えた振盪フラスコ中で、60℃でII a)により得られたヒドロキシテレキレートのポリエーテルスルホン60gを1, 1-ジオキソチオラン300ml中に溶解する。この溶液に炭酸カリウム2.76gおよび水10mlを添加する。30分間の後、水を膜ポンプを用いて15ミリバールおよび120℃で蒸留により除去し、引続きビス(4-フルオルフェニル)スルホン15.2gを添加する。反応混合物を真空(160ミリバール)下に200℃に加熱し、6時間この条件下で維持する。生成された明褐色の溶液を徐々に、水/エタノール(1:1, v/v)中に注入する。生成された沈殿物を吸引濾過し、乳鉢を用いて微細に磨砕し、引続き水/エタノール(1:1, v/v)からなる沸騰する混合物で1時間抽出し、閉じ込められた塩を除去する。単離された沈殿物をなお2回30分間沸騰するエタノールで抽出し、1, 1-ジオキソチオランの残基および過剰量のビス(4-フルオルフェニル)スルホンを完全に除去する。精製過程の後、白色の生成物を高真空中で110℃で乾燥する。約4800のMn(¹H-NMRにより測定した)を有する生成物61.9g(理論値の95%)が得られる。

【0070】c) ヒドロキシテレキレートのスルホン化されたポリエーテルスルホン

電磁撹拌機および還流冷却器を備えた振盪フラスコ中で、60℃でビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン8.755gを1, 1-ジオキソチオラン120mlに溶解する。この溶液に炭酸カリウム5.08gおよび水30mlを添加する。30分間の撹拌の後、クロルベンゾール240mlを添加する。水およびクロルベンゾールを蒸留ブリッジを用いて完全に留去し、この場合クロルベンゾールの最終的な残基を無水窒素で駆出する。生成された白色の懸濁液に約100℃で3, 3'-スルホニルビス(6-クロルベンゾールスルホン酸)二ナトリウム塩15.381gを添加する。この反応混合物を無水窒素雰囲気下に230℃に加熱し、この温度で6時間維持する。生成された明褐色の溶液を5倍量のアセトン中に注入し、この場合には、粗製生成物が白色ないし明褐色の沈殿物として沈殿する。この粗製生成物を吸引濾過し、微量の水中に溶解し、溶液を水に対して透析する。透析物をロータリーエバポレーターで蒸発濃縮し、凍結乾燥によって水を除去し、高真空中で150℃で乾燥させる。約9100のMn(GPC光散乱により測定した)を有する生成物12.77g(理論値の58%)が得られる。

(10)

17

【0071】d) フルオルテレキレートのスルホン化されたポリエーテルスルホン

電磁攪拌機および還流冷却器を備えた振盪フラスコ中で、60℃でビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン 2.374 gを1, 1-ジオキソチオラン45 mlに溶解する。この溶液に炭酸ナトリウム1.11 gおよび水3 mlを添加する。30分間の攪拌の後、クロルベンゾール30 mlを添加する。水およびクロルベンゾールを蒸留ブリッジを用いて完全に留去し、この場合クロルベンゾールの最終的な残基を160℃および250ミリバールで蒸留により除去する。生成された白色の懸濁液に約100℃で3, 3'-スルホニルビス(6-フルオルベンゾールスルホン酸)二ナトリウム塩5.116 gを添加する。この反応混合物を無水窒素雰囲気下に195℃に加熱し、この温度で10時間維持する。生成された明褐色の溶液を5倍量のアセトン中に注入し、この場合には、粗製生成物が白色ないし明褐色の沈殿物として沈殿する。この粗製生成物を吸引濾過し、微量の水中に溶解し、溶液を水に対して透析する。透析物をロータリーエバポレーターで蒸発濃縮し、凍結乾燥によって水を除去し、高真空中で150℃で乾燥させる。約7800のMn (¹H-NMRにより測定した)を有する生成物4.58 g (理論値の73%)が得られる。

【0072】III. ポリマー類似物のスルホン化

a) 合成法の変法1

KPG攪拌機、滴下漏斗および低温保持装置によって10℃の一定の温度で維持される内部温度計を備えた、二重壁の500 mlの三口フラスコ中で、スルホン化すべき化合物を濃硫酸に溶解し、したがって10質量%の溶液を生成する。化合物が完全に硫酸に溶解された場合には、できるだけ強力に攪拌しながら達成しようと努められたスルホン化度に必要とされる量の65%のオレウムを、15℃の内部温度を超えない程度に溶液中に滴加する。硫酸およびオレウムの量は、スルホン化すべき化合物と反応しかつ等モル量のスルホン化芳香族物質が化合物で生成される、一定量の遊離SO₃が反応溶液中で生成される程度に計算される。合成の場合には、湿分の遮断に注意しなければならない。更に、オレウムは、できるだけそのまま反応溶液中に滴加される。それというのも、他の場合には、SO₃は反応容器の冷たいガラス壁で結晶化するからである。滴加後、反応溶液を、なお1時間10℃でさらに攪拌する。その後、さらに冷却された反応溶液を20~30倍の量の水の中に注入する。

【0073】b) 合成の変法2

合成の変法1の場合と同様に方法を実施する。しかし、オレウムの滴加後、反応溶液をなお12時間30℃でさらに攪拌する。その後、この反応溶液を20~30倍の量の水の中に注入する。

【0074】スルホン化された水溶性反応生成物に関する後処理の変法1

18

等量の水で希釈された反応溶液を透析管中で、母液がpH値に関連してもはや水と区別されなくなるまで、数回水に対して透析する。透析残分を約1/10の容積になるまでロータリーエバポレーターで濃縮し、凍結乾燥によって大部分の水を除去する。水の最後の残基を高真空中で120℃で除去する。スルホン化された反応生成物は、吸湿性であり、したがって無水窒素の下で貯蔵される。

【0075】相応するスルホン酸ナトリウムを製造するために、1つの水溶液を得、溶液が酸反応をもはや示さなくなるまで、炭酸水素ナトリウムを添加する。生成物溶液を透析管中で36時間で3回20~30倍の量の水に対して透析する。高真空中での乾燥は、150℃で行なわれる。

【0076】スルホン化された水不溶性反応生成物に関する後処理の変法2

沈殿したスルホン化された反応生成物がフィラメント状である場合には、抽出物がpH値に関連して抽出に使用された水ともはや区別されなくなるまで、数回水で冷時に抽出する。これに対して、生成物が粉末状である場合には、ビュッヒナー漏斗(Buechnertrichter)で吸引濾過し、洗浄水がpH値に関連して出発値ともはや区別されなくなるまで、数回水で洗浄する。生成物をロータリーエバポレーターで前乾燥する。水の最後の残基を高真空中で120℃で除去する。相応するスルホン酸ナトリウムの製造のために、生成物をN, N-ジメチルアセトアミド中に溶解し、約10体積%の水を添加し、溶液が酸反応をもはや示さなくなるまで、炭酸ナトリウムを添加する。この溶液を5倍量の水の中に注入する。生成物が水溶性である場合には、後処理のために後処理の変法1の場合と同様に行なう。生成物が非水溶性である場合には、スルホン化された水不溶性の生成物についての上記の記載と同様に後処理を行なう。しかし、高真空中での乾燥は、150℃で行なわれる。

【0077】例1: ヒドロキシテレキレートのスルホン化されたポリエーテルスルホンおよびフルオルテレキレートのポリエーテルスルホンからなるブロック共重合体電磁攪拌機および還流冷却器を備えた振盪フラスコ中で、60℃でヒドロキシテレキレートのスルホン化されたポリエーテルスルホン19.17 g (Mn≒14900, ¹H-NMRにより、III aにより約5000のMnを有するヒドロキシテレキレートのポリエーテルスルホンから得られた)を1, 1-ジオキソチオラン100 mlに溶解する。この溶液に水10 mlを添加し、溶液がアルカリ反応を示すまで炭酸カリウムを添加する。30分間の攪拌の後、この溶液を120℃に加熱し、この溶液をこの温度および10ミリバールの圧力で3時間維持する。反応溶液に約100℃でフルオルテレキレートのポリエーテルスルホン20.0 g (Mn≒4800, ¹H-NMRにより、III b)による)を添加す

(11)

19

る。この反応混合物を200℃に加熱し、100ミリバールの圧力で10時間、維持する。生成された明褐色の溶液を5倍量の水の中に注入し、この場合生成物は、嵩高のゲルとして沈殿する。抽出物がpH値に関連して水ともはや区別されなくなるまで、数回水で冷時に抽出する。生成物をビュッヒナー漏斗で吸引濾過し、100℃および10ミリバールで乾燥する。収量は、38g（理論値の97%）である。生成されたブロック共重合体は、約13100（GPC光散乱につき測定された）のMnを有し、スルホン化されていない芳香族ポリエーテルスルホンのブロック長さは、約30の繰返し単位である。ブロック共重合体のスルホン化度は、約0.1である（¹³C-NMRによる）。このブロック共重合体をポリスルホンとのポリマー混合物中でポリマーシートに加工する。スルホン化されたポリエーテルスルホンとスルホン化されていないポリエーテルスルホンとからなる互いに隣接した2個のブロックの間でのブロック移行部での主鎖の配列は、¹³C-NMRにより前記ブロック内の場合と等しい。

【0078】本発明によるブロック共重合体を含有するポリマー混合物からなるシートは、ポリスルホンからなるシートならびに比較可能なスルホン化度を有する、ポリスルホンおよびスルホン化されたポリエーテルスルホンとからなるポリマー混合物からのシートと比較して改善された血液認容性を示すことが判明した。

【0079】例2：ヒドロキシテレキレートとフルオルテレキレートとからなるブロック共重合体
電磁攪拌機および還流冷却器を備えた100mlの振盪フラスコ中で、60℃でヒドロキシテレキレートのポリエーテルスルホン1.71g（¹H-NMRによるMn≒6100、I Iaにより得られた）をN,N-ジメチルアセトアミド30mlに溶解する。この溶液に炭酸ナトリウム0.033gおよび水1mlを添加する。30分間の攪拌の後、トルオール30mlを添加する。水およびトルオールを、蒸留ブリッジを用いて完全に留去し、この場合には、トルオールの最後の残基を無水窒素で駆出する。反応溶液に約100℃でフルオルテレキレートのスルホン化されたポリエーテルスルホン2.18g（¹H-NMRによるMn≒7800、I Idによる）を添加する。この反応混合物を無水窒素雰囲気の下で1バールの過圧下で170℃に加熱し、この温度で5時間維持する。生成された明褐色の溶液を5倍量のアセトンの中に注入し、この場合には、粗製生成物が白色の沈殿物として沈殿する。この粗製生成物を吸引濾過し、水100ml中に添加し、この場合粉末状の生成物は、水中で著しく膨潤する。嵩高で透明の無色のヒドロゲル粒子が生成し、この粒子を1時間冷たい水の中で抽出し、ビュッヒナー漏斗で吸引濾過する。抽出液を水に対して透析し、凍結乾燥によって水を除去する。脆い無色

20

で透明の物質0.57gが二次画分として得られる。生成されたヒドロゲル12.6gを凍結乾燥および次の100℃で高真空中での乾燥によって水を除去する。主要画分として無色の粉末1.94gが得られる。2つの画分からなる全収率は、65%である。

【0080】ブロック共重合体の¹³C-NMRスペクトルにおいて、スルホン化されたブロックおよびスルホン化されていないブロック中のC原子に対する典型的な信号と共に、ブロック移行部でのC原子に対する信号も見出される。全ての信号の強さにつき、ブロック共重合体中でのブロックのMnを計算することができる。

【0081】ブロック共重合体の主要画分の場合には、スルホン化されたポリエーテルスルホンブロックのMnは、≒7300であり、スルホン化されていないポリエーテルスルホンブロックのMnは、≒8800である。それによって、スルホン化されていない芳香族ポリエーテルスルホンのブロック長さは、約38の繰返し単位である。ブロック共重合体のスルホン化度は、約0.3である（¹³C-NMRによる）。生成されたブロック共重合体の¹³C-NMR試験により、スルホン化されたポリエーテルスルホンとスルホン化されていないポリエーテルスルホンとからなる互いに隣接した2個のブロックの間でのブロック移行部での主鎖の配列は、このブロック内部の場合と等しいことが示されている。

【0082】例3：ヒドロキシテレキレートのポリエーテルスルホンとスルホン化されたモノマー単位とからなるブロック共重合体

電磁攪拌機および還流冷却器を備えた振盪フラスコ中で、60℃でビス（4-ヒドロキシフェニル）スルホン5.00gを1,1-ジオキソチオラン20mlに溶解する。この溶液に炭酸ナトリウム2.33gおよび水5mlを添加する。30分間の攪拌の後、クロルベンゾール30mlを添加する。水およびクロルベンゾールを蒸留ブリッジを用いて完全に留去し、この場合には、クロルベンゾールの最後の残基を無水窒素で駆出する。生成された白色の懸濁液に215℃で1,1-ジオキソチオラン400ml中のポリエーテルスルホン92.8g（Ultrason E6020P, BASF）からの溶液を添加する。水の痕跡を完全に排除することができるようにするために、ポリエーテルスルホン溶液をクロルベンゾール100mlと一緒に共沸的に脱水する。この反応混合物を30分間無水窒素雰囲気下で215℃で維持し、次にその場でヒドロキシテレキレートのポリエーテルスルホンを生成させる。その後、この反応混合物に無水3,3'-スルホニル（6-フルオルベンゾールスルホン酸）二ナトリウム塩9.17gを添加する。この反応混合物をさらに6時間215℃で維持する。

【0083】生成された明褐色の溶液を5倍量のアセトン中に注入し、この場合には、粗製生成物が白色の沈殿物として沈殿する。この粗製生成物を吸引濾過し、水5

(12)

21

1 中に添加し、1 時間冷水中で抽出し、ピュッヒナー漏斗で吸引濾過する。1 1 0℃および1 0 ミリバールで

22

真空乾燥箱中での乾燥後、無色の生成物 9 7 g が得られる。

【手続補正書】

【提出日】平成13年2月22日(2001. 2. 22)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項13

【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項13】 請求項1から4までのいずれか1項に記載のブロックコポリマーまたは請求項5から12までのいずれか1項に記載の方法により得ることができるブロックコポリマーを含有する合成膜。

フロントページの続き

(72)発明者 ヘルムート コイル
ドイツ連邦共和国 アーヘン クレメン
シュトラッセ 9アー

(72)発明者 ハルトヴィヒ ヘッカー
ドイツ連邦共和国 アーヘン アム
バッハ 23